N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 7999

Article principal
recouvrant en partie

la THESE présentée
pour l'obtention

du grade de DOCTEUR ES SCIENCES
PHYSIQUES

A l'UNIVERSITE DE PARIS VI

par M. Jean-Louis DILLARD

Sujet de la thèse : "Contribution à l'étude de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer à la température ambiante"

Soutenue le : 7 février 1973

Devant la Commission d'examen composée de :

- M. J. BENARD — Président
- M. J. TALBOT)
- M. Y. ADDA) Examinateurs
- Mme S. TALBOT-BESNARD)
- M. G. CHAUDRON — Invité

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549212_0021

Étude de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer par détection électrochimique (*)

par J. L. DILLARD

La diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer est un sujet qui a souvent été abordé et a conduit à des divergences nombreuses quant aux résultats et interprétations.

Des recherches sur l'influence de la pureté du fer utilisé pour la diffusion ont été menées au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de Vitry (1) et ont montré que la pureté du métal est un facteur important dans les phénomènes d'interaction entre le métal et l'hydrogène.

Pour continuer ces recherches nous avons choisi d'utiliser la méthode électrochimique mise au point par Devanathan et Stachurski (2) (3). Cette méthode permet l'étude précise de la diffusion de l'hydrogène à travers une membrane de fer par oxydation anodique de l'hydrogène sur la face de sortie et mesure du courant d'oxydation.

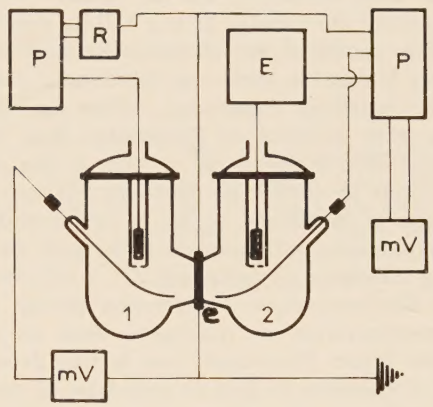

Fig. 1. — *Cellule de diffusion.*

1. — *Compartiment cathodique.*
2. — *Compartiment anodique.*
P — *Potensiostat.*
E — *Enregistreur.*
R — *Résistance.*
mV — *Millivoltmètre.*
e — *Echantillon.*

TECHNIQUE EXPÉRIMENTALE

Description de la cellule de diffusion.

La cellule (fig. 1) est constituée de deux compartiments séparés par la membrane ; le compartiment cathodique est celui dans lequel est effectué le chargement et le compartiment anodique celui dans lequel est effectuée la détection de l'hydrogène qui a diffusé. La membrane est serrée entre deux flasques de téflon qui sont ajustables par un rodage sur chaque compartiment ; les contre-électrodes sont en platine et situées dans des tubes terminés par une paroi en verre fritté. Les électrodes de référence utilisées sont des électrodes au sulfate saturé (e.s.s.).

(*) Communication présentée aux Journées d'Automne de la Société Française de Métallurgie. Paris (octobre 1969). Manuscrit reçu le 26 juillet 1970.

(**) Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique. Vitry-sur-Seine.

Circuits de contrôle.

Le chargement en hydrogène est effectué par voie intensiostatique ; le circuit comprend un potentiostat et une résistance variable qui permet de choisir l'intensité de travail. Une électrode de référence est reliée à un millivoltmètre électronique ; ils permettent de mesurer le potentiel de la face cathodique au cours du chargement.

Après avoir traversé la membrane, l'hydrogène est oxydé sur la face de sortie sous le contrôle d'un dispositif potentiostatique comprenant un potentiostat, un millivoltmètre électronique, une électrode de référence et un enregistreur de sensibilité maximale 4.10^{-3} µA, ce dernier permet l'enregistrement du courant anodique.

Métaux utilisés pour la diffusion.

Les fers utilisés pour la préparation des membranes sont du fer de haute pureté préparé au Laboratoire de Vitry par zone fondue et du fer Armco. Toutes les membranes ont été recuites 24 h à 850 °C sous courant d'hydrogène purifié et sec et refroidies lentement. On dépose sur la face de sortie des membranes une mince couche de palladium d'épaisseur voisine de 1 µ. Etant donné la forte solubilité de l'hydrogène dans le palladium et la faible épaisseur de ce film, le flux d'hydrogène à travers ce dernier ne peut être inférieur à celui qui traverse la membrane de fer si l'on considère que la concentration est suffisamment faible pour qu'il ne se forme pas d'hydrure de palladium. Or, l'utilisation de la méthode électrochimique de détection permet de dire que la concentration en hydrogène dans les couches métalliques situées directement sous la face de sortie est nulle (4). L'existence du film de palladium ne peut donc affecter sensiblement le phénomène de perméation.

Ce dépôt est rendu nécessaire par la polarisation anodique de la face de sortie ; le fer n'étant pas un métal suffisamment noble, il se produit une oxydation de la face de sortie et le courant enregistré n'est pas proportionnel au flux d'hydrogène à travers la membrane ; quelques expériences tentées sans palladium ont confirmé ce fait.

Expérience de diffusion.

La membrane est montée entre les compartiments de la cellule ; le compartiment anodique est alors rempli d'une solution de soude 0,1 N et la face anodique est polarisée à — 300 mV/ENH. Le courant anodique est enregistré ; il baisse rapidement pour se stabiliser à une valeur proche de 1 µA cm^{-2}.

Cette variation correspond au conditionnement de la surface du palladium et à la mise en équilibre du courant anodique correspondant au potentiel de polarisation dans la solution utilisée. Lorsque le courant anodique est constant, une solution d'acide sulfurique normale contenant 5 mg/l de As_2O_3 est introduite dans le compartiment cathodique et la polarisation débute aussitôt : les expériences sont réalisées à la température ambiante, soit :

$$\theta = 24 \pm 1°C$$

Courbe théorique. Méthode de calcul.

Sachant qu'une quantité de courant anodique de 1 µ*cb* correspond à l'oxydation de $1{,}16 \cdot 10^{-7}$ cm^3 d'hydrogène pris dans les conditions normales, la mesure du courant anodique I_a équivaut à une mesure de la vitesse de perméation instantanée P de l'hydrogène à travers la membrane ; P est alors relié à I_a par :

$$P = \frac{1{,}16 \cdot 10^{-7} I_a}{S}$$

P en $cm^3 \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$, I_a en µA, S en cm^{-2}.

La courbe théorique donnant la vitesse de perméation P en fonction du temps est donnée figure 2.

L'origine des temps portés en abscisse correspond au début de la polarisation cathodique. Cette courbe $P = f(t)$ présente deux domaines : l'un correspond au régime transitoire $P < P_\infty$ et l'autre au régime stationnaire $P \simeq P_\infty$. Il est possible de calculer à tout moment P avec une grande précision et de suivre son évolution dans le régime transitoire.

Le coefficient de diffusion D peut être calculé à partir de la courbe $P = f(t)$ par la méthode suivante (3). Soit t_r le temps nécessaire pour atteindre 63 % de la vitesse de perméation correspondant au régime stationnaire, nous avons

$$D = \frac{e^2}{6\, t_r}$$

D en $cm^2 \cdot s^{-1}$, e = épaisseur des membranes (en cm), t_r en secondes.

INFLUENCE DE LA PURETÉ DU FER SUR L'ASPECT DES COURBES P = f (t)

Nous avons tracé des courbes donnant les variations de la vitesse de perméation en fonction du temps de polarisation cathodique pour des membranes de fer de zone fondue et de fer Armco de même épaisseur polarisées dans les mêmes conditions (fig. 3) :

$e = 0{,}144$ cm ddc = 2mA . cm^{-2} et 4,4 mA . cm^{-2}

UNIV. LEIDEN BIBL.

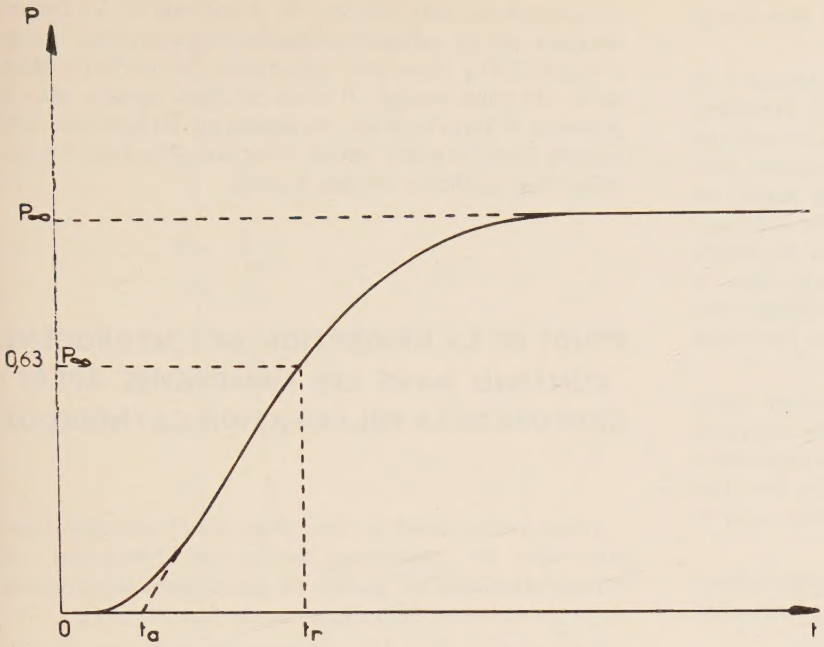

Fig. 2. — *Courbe théorique. Variation de la vitesse de perméation* P *en fonction du temps t*

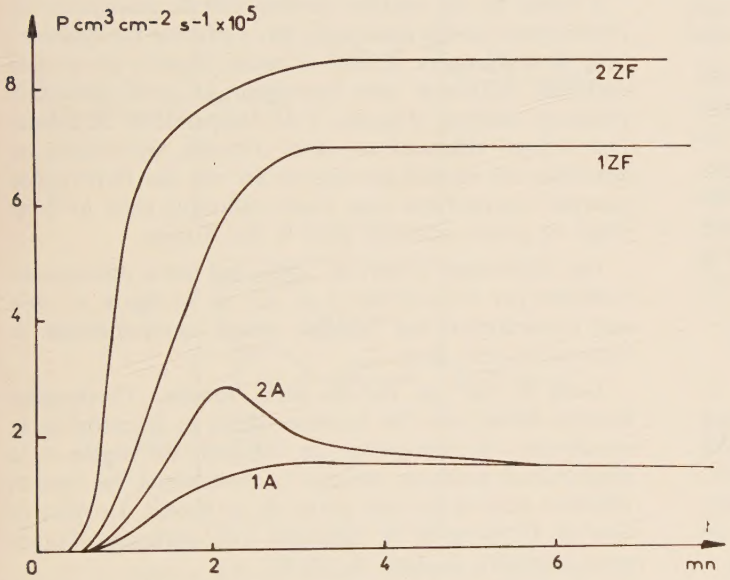

Fig. 3. — *Courbes* P = f (*t*).
1 ZF = *fer de zone fondue* ddc = 2 m A·cm^{-2}
2 ZF = *fer de zone fondue* ddc = 4,4 m A·cm^{-2}
1 A = *fer Armco* ddc = 2 m A·cm^{-2}
2 A = *fer Armco* ddc = 4,4 m A·cm^{-2}
épaisseur des membranes = 0,144 cm

Les courbes 1 A, 2 A, 1 ZF et 2 ZF correspondent à des polarisations de fer Armco (indice A) et de fer de zone fondue (indice ZF) pour 2 mA . cm^{-2} (indice 1) et 4,4 mA . cm^{-2} (indice 2).

Dans le cas du fer de zone fondue, les courbes ont été tracées à partir de la même membrane en faisant dégazer l'échantillon entre deux expériences. Cette technique est impossible à utiliser dans le cas du fer Armco car il subit une détérioration dès la première polarisation cathodique sous 2 mA . cm^{-2} ; si nous utilisons le même échantillon pour les deux polarisations successives, il faut effectuer un dégazage très prolongé, les soufflures demeurent cependant dans la membrane et le phénomène de perméation est perturbé dès le début de la deuxième polarisation cathodique. Nous voyons que les courbes 1 ZF et 2 ZF sont analogues à la courbe théorique de la figure 2. D'après ces courbes, on peut donc calculer la vitesse de perméation stationnaire et le coefficient de diffusion par la méthode indiquée plus haut.

Les courbes 1 A et 2 A présentent un aspect différent de celui de la courbe théorique. La courbe 1 A montre un régime transitoire apparent mais le régime stationnaire est perturbé : la vitesse de perméation diminue lentement avec le temps, cette diminution coïncide avec l'apparition des soufflures comme le montre un examen microscopique de l'échantillon. La courbe 2 A présente un régime transitoire mais on note une disparition totale du régime stationnaire. La vitesse de perméation passe par un maximum et diminue rapidement pour se rapprocher de celle correspondant à la courbe 1 A. Toute augmentation ultérieure de la densité de courant catho-

dique sur le même échantillon ne provoque plus d'augmentation de la vitesse de perméation.

Ce phénomène a déjà été observé (5) et attribué à la formation de soufflures et de microfissures à l'intérieur du métal ; lorsque l'hydrogène se trouve dans le métal en présence d'imperfections physiques ou chimiques sous une certaine concentration dépendant de la nature de ces défauts, il peut se recombiner et provoquer la formation de soufflures ; ces soufflures s'arrêteront de croître lorsque l'équilibre entre l'hydrogène dissous dans le réseau et l'hydrogène occlus dans les soufflures sera établi. Leur taille et leur aspect dépendra des propriétés mécaniques du métal.

La taille des soufflures obtenues dans un même métal dépendra de la concentration de l'hydrogène introduit dans le métal ; l'examen des échantillons correspondant aux courbes 1 A et 2 A (fig. 3), confirme ce fait. Les soufflures sont plus nombreuses et plus grandes dans le cas d'une polarisation sous 4,4 mA . cm^{-2}.

Les concentrations de l'hydrogène dans le métal nécessaires à la formation des défauts ont été déterminées par Beck et All. (5) qui ont trouvé :

	Zone fondue	ARMCO
C critique H_2	0,043 cm^3/100 g	0,042 cm^3/100 g

Ces résultats semblent montrer que la pureté n'a pas d'influence sur la formation des défauts dans un métal soumis au chargement en hydrogène.

La détermination de la concentration en hydrogène dans le métal pendant la diffusion et en l'absence de toutes soufflures, peut se faire de la façon suivante ; nous connaissons la vitesse de perméation stationnaire P_∞ et le coefficient de diffusion D : sachant que :

$$P_\infty = D \frac{\Delta C}{e}$$

ΔC = différence de concentration en hydrogène entre les couches situées directement sous la face d'entrée de la membrane et celles situées sous la face de sortie. Nous avons dit précédemment que la concentration sous la face de sortie peut être considérée comme nulle, en supposant le gradient linéaire, nous pouvons écrire :

$$P = \frac{DC_0}{e} \quad \text{d'où} \quad C_0 = \frac{Pe}{D}$$

Les soufflures se forment sous la face d'entrée de la membrane, donc si nous faisons croître C_0 en augmentant la densité de courant cathodique, nous pouvons mettre en évidence la concentration au-dessus de laquelle il est impossible d'obtenir une vitesse de perméation stationnaire (c.f. fig. 3, courbe 1 A et 2 A) et nous l'appellerons concentration critique.

L'utilisation du fer Armco ne nous a jamais permis de travailler avec des concentrations en hydrogène supérieures à 0,5 cm^3/100 g.

Le fer de zone fondue nous a permis d'atteindre 3 cm^3/100 g sans apparition de soufflures et nous étions limité par la méthode de détection pour utiliser des concentrations plus élevées. W. Raczynski et S. Talbot-Besnard ont pu travailler avec des concentrations égales à 6 cm^3/100 g, sans voir apparaître de soufflures dans le fer de zone fondue. Il nous est donc apparu que la présence d'imperfections physiques ou d'impuretés chimiques dans le métal devait jouer un rôle dans l'apparition des soufflures ou des fissures.

ÉTUDE DE LA DÉSORPTION DE L'HYDROGÈNE CONTENU DANS LES MEMBRANES APRÈS COUPURE DE LA POLARISATION CATHODIQUE

Nous avons étudié la désorption de l'hydrogène contenu dans les membranes en suivant l'évolution du courant anodique sur la face de sortie après interruption de la polarisation cathodique sur la face d'entrée.

Les courbes $P = f(t)$ obtenues dans le cas du fer Armco (A) et du fer de zone fondue ZF, sont représentées à la figure 4.

L'étude de ces courbes montre que la désorption de l'hydrogène dissous dans le fer pur s'effectue rapidement ; celle de l'hydrogène dissous et occlus dans le fer Armco s'effectue beaucoup plus lentement et peut demander plusieurs dizaines d'heures à la température ambiante. Les dosages effectués au cours d'études antérieures ou parallèles ont montré que dans le fer très pur l'hydrogène pourrait n'exister que sous forme diffusible alors qu'il est piégé en grosse quantité dans le fer Armco.

Les différences observées entre les deux désorptions traduites par les courbes A et ZF de la figure 4, sont une confirmation des modèles admis communément et schématisés à la figure 5.

Dans le cas du fer de zone fondue, l'hydrogène dissous diffuse vers les faces de sortie et d'entrée de la membrane ; le phénomène de diffusion est rapide à la température ambiante comme le montreront les calculs effectués dans la seconde partie de ce travail. La désorption de l'hydrogène ne demande que quelques minutes pour atteindre un taux de 99 %.

Dans le fer Armco, l'hydrogène est à l'état dissous dans le réseau, piégé dans des imperfections de tous ordres ou occlus dans les soufflures. L'hydrogène dissous dans le réseau va obéir au même mécanisme que dans le cas du fer de zone fondue ; l'hydrogène piégé va se libérer de façon à rétablir l'équilibre entre la concentration en hydrogène piégé et la concentration en hydrogène mobile, la vitesse de libération dépend de l'énergie avec laquelle l'hydrogène a été préalablement piégé. L'hydrogène occlus dans les soufflures doit pénétrer à nouveau dans le réseau pour diffuser vers les deux faces ; cette réaction est lente à l'ambiante et va contrôler la vitesse de désorption dans le cas du fer Armco.

Des études théoriques ont été faites en vue de donner un modèle mathématique de la diffusion et de la désorption de l'hydrogène dans le cas des fers impurs ou écrouis (6 à 9).

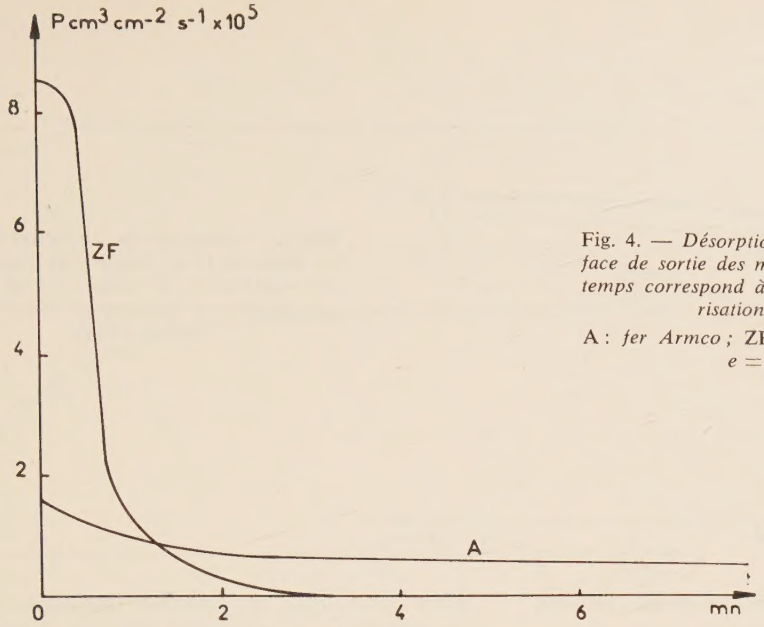

Fig. 4. — *Désorption de l'hydrogène sur la face de sortie des membranes. L'origine des temps correspond à la coupure de la polarisation cathodique.*
A : *fer Armco ;* ZF : *fer de zone fondue ;* $e = 1{,}44$ cm.

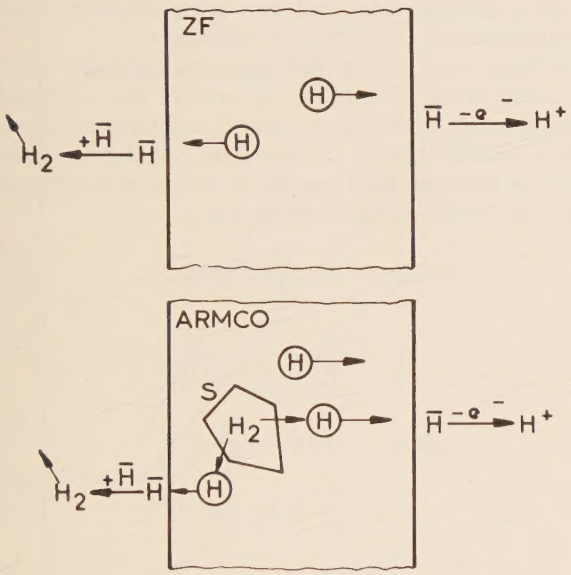

Fig. 5. — *Schéma des mécanismes régissant la désorption de l'hydrogène dans le cas du fer de zone fondue* (ZF) *et dans le cas du fer* Armco (ARMCO).
(H) *Hydrogène en solution.*
S *Soufflure.*
H_2 *Hydrogène moléculaire.*
$\overline{H}$ *Hydrogène à l'état adsorbé.*

Les conclusions de ces travaux indiquent que le coefficient de diffusion en l'absence de tout phénomène superficiel doit dépendre de la densité des pièges situés dans le métal et de leur nature (dislocations, joints de grains, précipités, etc.) (éventuellement fissures ou soufflures). Ce résultat peut être résumé par la relation :

$$\frac{D_{réel}}{D_{apparent}} = 1 + f(d, n)$$

d = densité des pièges ;
n = nature.

L'expression « nature des pièges » traduit essentiellement l'énergie d'interaction entre les pièges et l'espèce diffusante et les probabilités de capture et de libération qui en découlent.

L'utilisation du fer très pur doit permettre l'emploi des modèles théoriques relatifs à la diffusion ; le coefficient de diffusion de l'hydrogène expérimental doit être plus élevé dans le fer pur et correspondre à la valeur réelle. Nous avons donc utilisé le fer de zone fondue pour étudier de façon plus approfondie la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer.

ÉTUDE DE LA DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE DANS LE FER DE HAUTE PURETÉ

Nous avons voulu déterminer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer et étudier l'influence des facteurs géométriques et physicochimiques sur la vitesse de perméation de l'hydrogène à travers les membranes de fer pur.

Influence de l'épaisseur des membranes et de la densité de courant cathodique sur le coefficient apparent de diffusion de l'hydrogène dans le fer pur.

Nous avons enregistré les courbes $P = f(t)$ pour différentes épaisseurs de membranes et différentes densités de courant cathodique ; les coefficients de diffusion

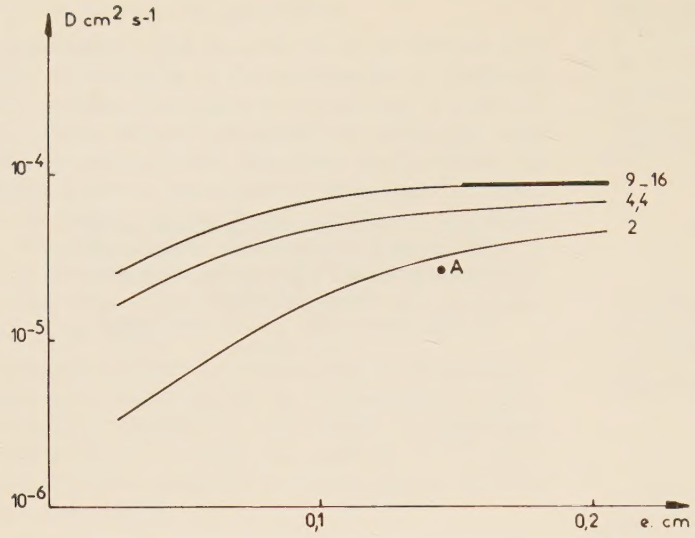

Fig. 6. — *Variation du coefficient apparent de diffusion* D *en fonction de l'épaisseur e des membranes ; les indices sur les courbes correspondent à la densité de courant cathodique utilisée.*

apparents correspondant ont été calculés et les résultats obtenus sont rassemblés dans la figure 6.

Nous voyons que le coefficient apparent de diffusion dépend de l'épaisseur des membranes et de la densité de courant pour des épaisseurs inférieures ou égales à 0,15 cm. Le point A correspond à une valeur obtenue pour le fer Armco et une densité de courant de 2 A . cm^{-2}. Cette valeur est proche de celle obtenue pour le fer de zone fondue dans les mêmes conditions expérimentales mais le fer Armco présente des soufflures et le calcul repose sur une vitesse de perméation qui ne correspond pas à un régime stationnaire de diffusion mais à un équilibre entre le piégeage et la diffusion à l'intérieur du métal.

Le coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer doit être indépendant de l'épaisseur, notre méthode de calcul le supposant indépendant de la concentration.

En première approximation nous avons choisi une valeur de D telle que :

$$D_{24°C} = (8 \pm 0{,}5)\ 10^{-5}\ cm^2 . s^{-1}$$

ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par W. Raczynski et S. Talbot-Besnard (10) par détection sous vide :

$$D_{23°C} = 7 . 10^{-5}\ cm^2 . s^{-1}$$

Toutefois il nous est apparu nécessaire de procéder à une analyse plus poussée des courbes de diffusion $P = f(t)$.

Analyse des courbes P = f (t) et validité des coefficients de diffusion.

Nous avons choisi comme coefficient réel de diffusion la valeur expérimentale ne dépendant pratiquement plus de l'épaisseur.

Toutefois, la méthode de calcul utilisée pour déterminer ce coefficient repose sur la détermination d'un point situé dans le domaine transitoire de la courbe de diffusion ; la possibilité de perturbation du régime transitoire par l'interférence des phénomènes superficiels et de la diffusion peut être une cause d'erreur dans la détermination du coefficient de diffusion.

A l'aide d'une analyse théorique des courbes $P = f(t)$ (4), nous avons pu éprouver la validité des coefficients obtenus expérimentalement. Soit P_t la vitesse de perméation à l'instant t et P_∞ la vitesse de perméation stationnaire, les solutions mathématiques proposées et utilisables avec une bonne approximation sont :

$$\text{pour} \quad 0 \leqslant \frac{P_t}{P_\infty} < 0{,}965$$

$$\frac{P_t}{P_\infty} = \frac{2}{\pi^{1/2}} \frac{e}{\sqrt{D_t}} e^{-\frac{1}{4t}}$$

$$\text{pour} \quad 0{,}965 \leqslant \frac{P_t}{P_\infty} \leqslant 1$$

$$\frac{P_t}{P_\infty} = 1 - 2e^{-\pi^2 t}$$

e = épaisseur des membranes ;
D = coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer ;
t = temps.

Nous avons calculé les valeurs théoriques de P_t et du coefficient expérimental de diffusion. Nous avons obtenu une bonne concordance entre les courbes expérimentales $P = f(t)$ (fig. 7) et les points calculés pour des valeurs de D expérimentales telles que :

$$7 . 10^{-5}\ cm^2 . s^{-1} \leqslant D_{24°C} \leqslant 7{,}8 . 10^{-5}\ cm^2 . s^{-1}$$

Influence de la densité de courant cathodique sur la vitesse de perméation stationnaire.

Nous avons étudié les variations de P_∞ en fonction de la densité de courant cathodique I_c pour différentes

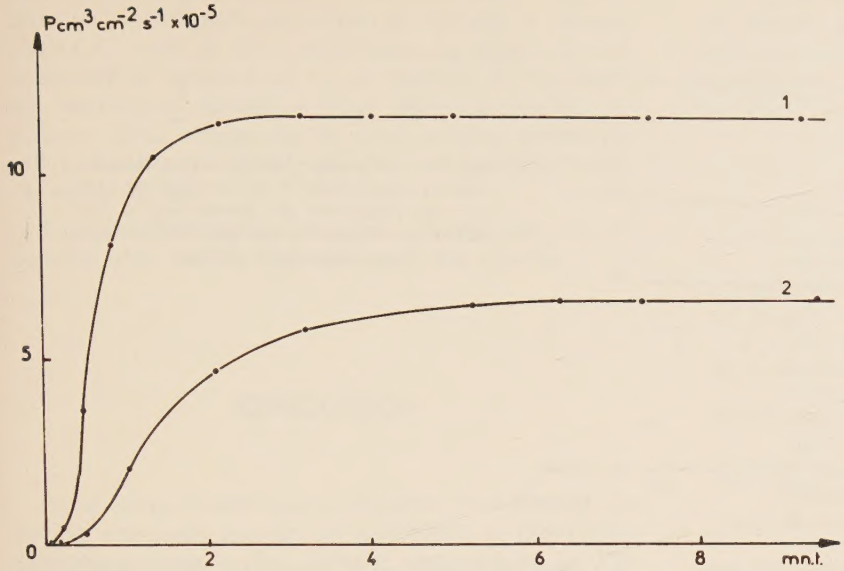

Fig. 7. — *Comparaison entre les courbes expérimentales* P = f (t) *et les points calculés d'après l'analyse mathématique ; fer de zone fondue.*

1) $e = 0{,}144$ cm $\quad D_{exp} = 7{,}5 \cdot 10^{-5}$ cm²·s⁻¹
2) $e = 0{,}211$ cm $\quad D_{exp} = 7 \cdot 10^{-5}$ cm²·s⁻¹

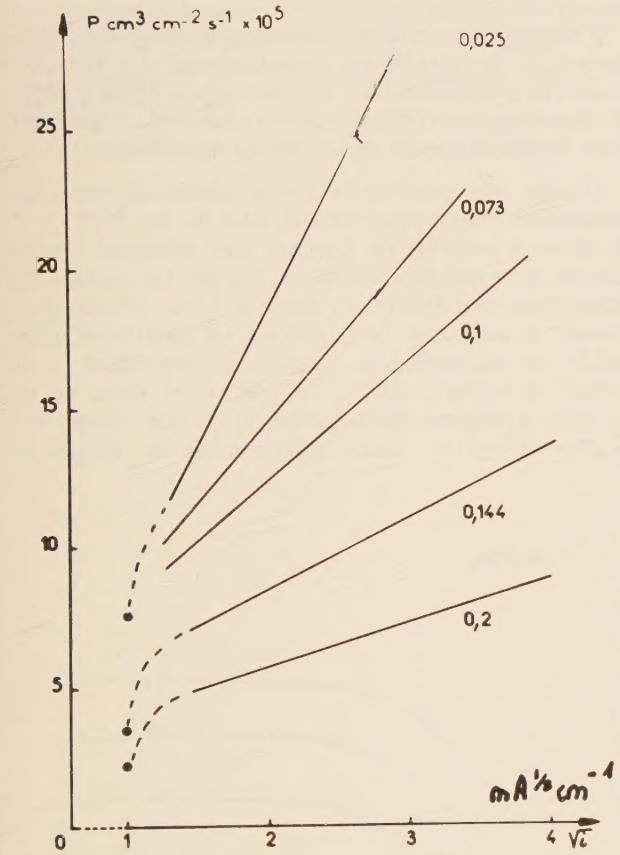

Fig. 8. — *Variation de la vitesse de perméation* P *stationnaire en fonction de la racine carrée de la densité de courant cathodique. Les indices sur les courbes correspondent aux épaisseurs des membranes en* cm.

épaisseurs de membranes. La figure 8 fait apparaître les variations de P_∞ en fonction de $\sqrt{I_c}$. Nous voyons que pour des densités de courant supérieures à 2 mA . cm^{-2}, P_∞ présente une variation linéaire en fonction de $\sqrt{I_c}$ pour toutes les épaisseurs. Les perturbations observées pour les faibles densités de courant peuvent être dues au fait que le potentiel E_c de la face cathodique se rapproche du potentiel E_r de réduction de l'arsenic en hydrogène arsénié. La vitesse de perméation devenant nulle lorsque $E_c = E_r$.

Toutefois pour les densités de courant supérieures à 2 mA . cm^{-2}, la variation linéaire de P_∞ en fonction de $\sqrt{I_c}$ indique que le phénomène global de perméation présente un stade intermédiaire d'adsorption de l'hydrogène atomique sur la face d'entrée de la membrane.

Influence de l'épaisseur e des membranes sur la vitesse de perméation stationnaire.

La première loi de Fick nous permet d'écrire :

$$P_\infty = \frac{DC_0}{e}$$

P_∞ = vitesse de perméation stationnaire ;
D = coefficient de diffusion ;
e = épaisseur de la membrane ;
C_0 = concentration en hydrogène sous la face d'entrée de la membrane.

Nous voyons que la vitesse de perméation P_∞ doit être inversement proportionnelle à e dans tous les cas. La figure 9 fait apparaître les variations de P_∞ en fonction de l'épaisseur pour différentes densités de courant cathodique.

La fonction $P_\infty = f(e)$ peut s'écrire :

$$P_\infty = ke^m$$

avec $\quad -1 \leqslant m \leqslant 0$

Dans le domaine où e est supérieur à 0,15 cm, on peut écrire

$$P = ke^{-1}$$

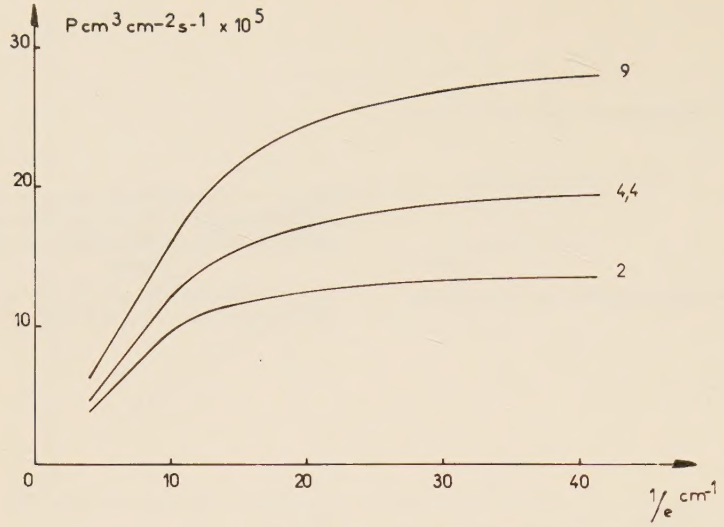

Fig. 9. — *Variation de la vitesse de perméation stationnaire* P *en fonction de l'inverse de l'épaisseur des membranes e. Les indices correspondent aux densités de courant cathodique utilisées.*

mais pour les faibles épaisseurs cette loi n'est plus suivie.

Nous verrons dans le paragraphe suivant que ce sont les phénomènes superficiels qui interviennent alors. Nous voyons que le domaine dans lequel la première loi de Fick est respectée correspond à celui dans lequel il est possible d'obtenir un coefficient de diffusion indépendant de l'épaisseur. Ce qui permet d'affirmer que dans ce cas le phénomène global est bien régi par la diffusion.

Influence des phénomènes superficiels sur les valeurs de D et de P.

Ash et Barrer (11) ont étudié la forme des fonctions $P_\infty = f(e)$ et ils ont montré que lorsque le coefficient m est différent de — 1, les mécanismes superficiels ne sont pas négligeables dans le phénomène global de perméation ; l'utilisation de membranes de faible épaisseur et de faibles densités de courant cathodique est donc à éviter dans l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans le fer.

Lorsqu'une membrane de fer est polarisée cathodiquement dans une solution d'acide sulfurique contenant de l'As_2O_3, le taux de recouvrement τ de la surface en hydrogène n'est pas immédiatement constant, il faut opérer une réduction de la couche d'oxyde inhérente au séjour de l'échantillon à l'air ; l'arsenic doit s'adsorber sur la surface et ceci se traduit par un retard dans l'établissement de la concentration C_0 en hydrogène dans les couches métalliques situées immédiatement sous la face d'entrée.

L'adsorption de l'arsenic sur la face d'entrée protège celle-ci de la corrosion, les phénomènes de réduction et d'adsorption ne jouent donc que dans le cas de la première polarisation à la densité de courant choisie ; nous ne tenons pas compte de cette première polarisation.

Cependant pour les expériences relatives à la seconde polarisation et aux suivantes, la concentration C_0 peut être considérée comme s'établissant suivant la loi :

$$C = C_0 \ (1 - e^{-\beta t}) \quad (12)$$

la valeur du coefficient β dépendant des conditions de polarisation et de l'interface solution-métal.

β ne peut être considéré comme infini, donc la concentration C_0 ne s'établit pas instantanément. Ce fait peut avoir une grande influence sur les mesures faites à partir de membranes de faible épaisseur et provoque des erreurs dans la détermination du coefficient de diffusion.

D'autre part pour les faibles épaisseurs la vitesse de perméation stationnaire ne suit plus la loi $P = k\, e^{-1}$ et l'écart à cette loi est d'autant plus prononcé que la densité de courant cathodique utilisée est faible. Ce phénomène peut être dû au fait que le flux d'hydrogène passant à travers la face d'entrée est insuffisant pour établir la concentration normale correspondant à la densité de courant utilisée. En effet, nous avons vu au chapitre « Influence de la pureté du fer sur l'aspect des courbes $P = f(t)$ » que l'obtention de la vitesse de

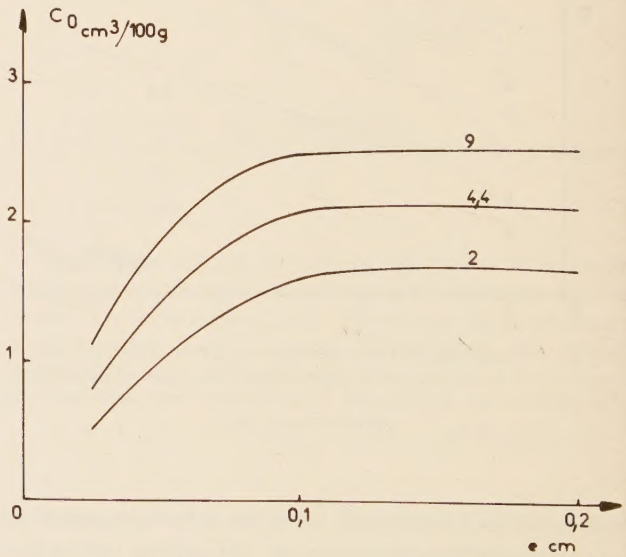

Fig. 10. — *Variation de la concentration* C_0 *en hydrogène diffusible sous la face d'entrée de la membrane en fonction de l'épaisseur e. Les indices sur les courbes correspondent aux densités de courant cathodique utilisées.*

perméation stationnaire P_∞ et la connaissance du coefficient réel de diffusion permettent de calculer la concentration C_0 sous la face cathodique. La figure 10 fait apparaître la variation de C_0 en fonction de l'épaisseur des membranes utilisées et pour différentes densités de courant. Nous voyons que C_0 n'est constant quelle que soit la densité de courant, que pour les épaisseurs supérieures à 0,1 cm.

Tous les phénomènes énumérés doivent être pris en considération lors de l'interprétation des courbes.

CONCLUSION

Nous avons montré que l'utilisation d'un fer très pur permet une étude poussée de la diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer. L'étude systématique de l'influence de l'épaisseur des membranes et de la densité de courant cathodique montre que les résultats rassemblés dans la bibliographie peuvent être expliqués.

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer de zone fondue est

$$7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \leqslant D_{24^\circ C} \leqslant 7{,}8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Le phénomène de détérioration du métal par soufflures est éliminé par amélioration de la pureté chimique et de la perfection physique du métal, la reproductibilité des expériences est ainsi assurée et leur interprétation facilitée.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Dadian, S. Talbot-Besnard. — *Mém. Sci. Rev. Métal.*, **63** (1966), 375.

(2) M. A. V. Devanathan. — ONR Technical Report (1961).

(3) M. A. V. Devanathan, Z. O. J. Stachurski. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 270** (1962), 90.

(4) J. Mc Breen, L. Nanis, W. Beck. — *J. Electroch. Soc.*, **113** (1966), 1218.

(5) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. Mc Breen, L. Nanis. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 290** (1966), 220.

(6) E. W. Johnson, M. L. Hill. — *Trans. Met. Soc. AIME*, **218** (1960), 1104.

(7) A. Mc Nabb, P. K. Foster. — *Trans. Met. Soc. AIME*, **227** (1963), 618.

(8) P. K. Foster, A. Mc Nabb, C. M. Payne. — *Trans. Met. Soc. AIME*, **233** (1965), 1022.

(9) R. A. Oriani. — *Acta Met.*, **18** (1970), 147.

(10) W. Raczynski, S. Talbot-Besnard. — *C. R. Acad. Sci. Paris*, **268 série C** (1969), 1253.

(11) R. Ash, R. M. Barrer. — *Phil. Mag.*, **4** (1959), 197.

(12) J. Crank. — Mathematics of diffusion Clarendon Press Oxford (1957).